

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 7 月 15 日 (15.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/059014 A1(51) 国際特許分類:
3/00, C09D 127/12, 183/04

C14C 11/00, D06N

(74) 代理人: 河宮 治, 外(KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒
540-0001 大阪府 大阪市 中央区城見 1 丁目 3 番 7 号
IMP ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016232

(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 18 日 (18.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-371567

2002 年 12 月 24 日 (24.12.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン
工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP];
〒530-8323 大阪府 大阪市 北区中崎西 2 丁目 4 番
1 2 号梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上田 晶彦
(UEDA, Akihiko) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西
一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所
内 Osaka (JP). 前田 昌彦 (MAEDA, Masahiko) [JP/JP];
〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS,
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特
許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッ
パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).添付公開書類:
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COATING COMPOSITION FOR LEATHER, COATING METHOD, AND COATED LEATHER

(54) 発明の名称: 皮革用塗料組成物、塗装方法および塗装皮革

(57) Abstract: A coating composition for leather composed of a fluorine-containing resin and a silicone oil or one composed of a
curing fluorine-containing resin, a curing agent and a silicone oil enables a leather to maintain its specific soft texture while acquiring
coating properties such as stain resistance and wear resistance.(57) 要約: 含フッ素樹脂およびシリコンオイルからなる、あるいは、硬化性含フッ素樹脂、硬化剤およびシリ
コンオイルからなる皮革用塗料組成物は、皮革特有の柔軟な風合いと、耐汚染性や耐磨耗性などの塗膜物性を両
立させる。

WO 2004/059014 A1

明 細 書

皮革用塗料組成物、塗装方法および塗装皮革

5 技術分野

本発明は、皮革用塗料組成物、塗装方法および塗装皮革に関する。

背景技術

10 皮革の表面仕上げとしての樹脂塗装は、皮革の表皮の保護や外観の美化のほか、
汚れのしみ込みを防止したり、付着した汗や汚れを拭き取りやすくするために行
われている。こうした皮革の表面塗膜材料としては、ウレタン系樹脂、硝化綿ラ
ッカー、カゼイン等のタンパク質、高級脂肪酸エステルワックスなどの非フッ素
系樹脂が使用されている。その中でもウレタン系樹脂が塗膜密着性、柔軟性、透
15 明性、耐屈曲性、耐寒性、耐薬品性、耐熱性、耐摩耗性の点で優れており多用さ
れている。

しかし、従来の塗膜は親水性または親油性のいずれかであり、前者では泥、し
ょうゆなどの水性の汚れが、後者では皮脂、口紅、ボールペンなどの油性の汚れ
が付着しやすく、拭き取りなどによる除去を困難にしている。

20 一方、含フッ素樹脂塗料による塗装は、塗膜の優れた耐汚染性により建材な
ど各種基材に適用されているが、一般に柔軟性に劣るため、高い柔軟性が要求さ
れる皮革用途にはほとんど実用化されていない。

例えば、特開平4-279612号公報には含フッ素樹脂塗料組成物が、また、
特開平10-147746号公報には含フッ素樹脂塗料に多フッ素化炭素鎖含有
化合物やシリコンオイルのような撥剤を含有する組成物が示されているが、皮
25 革用途としては考慮されていない。

特開2000-54000号公報には、含フッ素樹脂塗料の皮革への適用による
耐汚染性のある皮革が示されているが、風合い、艶消し外観など皮革特有の要
望と、耐汚染性、耐摩耗性などの塗膜物性すべてを満足させるものにはなってい
ない。

発明の開示

本発明の目的は、皮革特有の柔軟な風合いと、耐汚染性や耐摩耗性などの塗膜物性を両立させる皮革用塗料組成物を提供することにある。

5 本発明は、含フッ素樹脂およびシリコーンオイルからなる、あるいは、硬化性含フッ素樹脂、硬化剤およびシリコーンオイルからなる皮革用塗料組成物に関する。

本発明の塗料組成物は、艶消し剤をも含有することができる。

10 本発明によれば、皮革において必要不可欠な風合いの柔軟さを維持し、十分な艶消しが可能で、かつ優れた耐汚染性や耐摩耗性を与えることができる。

発明を実施するための形態

15 含フッ素樹脂は、少なくとも1種のフルオロオレフィン単量体の重合体であり、さらにビニル単量体との共重合体であってよい。すなわち、含フッ素樹脂は、フルオロオレフィン単量体のみからなる重合体、またはフルオロオレフィン単量体およびビニル単量体からなる重合体であってよい。ビニル単量体は、含フッ素ビニル単量体または非フッ素ビニル単量体である。

含フッ素樹脂は、硬化性または非硬化性のどちらでもよい。含フッ素樹脂が、硬化性である場合に、塗料組成物は、硬化剤を含有する。

20 硬化性含フッ素樹脂は、硬化反応性基を有する。硬化性含フッ素樹脂の硬化反応性基としては、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシ基、メルカプト基、加水分解性シリル基（たとえばトリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基など）、アミド結合、ウレタン結合および尿素結合があげられる。特に樹脂安定性および硬化反応性の点から水酸基が好ましい。反応性基の量は、硬化性含フッ素樹脂100gに対して、上限が、一般に0.5モル、通常0.4モル、例えば0.35モル、特に0.2モル、下限が一般に0.001モル、例えば0.005モル、特に0.01モルであってよい。例えば反応性基が水酸基である場合、水酸基は水酸基価が200mg KOH/g以下となるように導入するのが好ましい。

25

硬化性含フッ素樹脂は、一般に、フルオロオレフィン単量体とビニル単量体との共重合体である。

フルオロオレフィン単量体と共重合するビニル単量体は、（１）硬化反応性基を有するビニル単量体のみ、または（２）硬化反応性基を有するビニル単量体と硬化反応性基を有しないビニル単量体との組み合わせである。

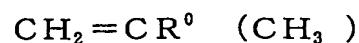
フルオロオレフィン単量体の量は、含フッ素樹脂に対して好ましくは２０モル％以上であり、特に２０～６０モル％であってよい。

フルオロオレフィン単量体は、含フッ素樹脂を構成するフルオロオレフィン繰返し単位を誘導する。フルオロオレフィン繰返し単位としては、クロロトリフルオロエチレン（ＣＴＦＥ）単位、テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）単位、トリフルオロエチレン（ＴｒＦＥ）単位、ヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）単位、フッ化ビニリデン（ＶＤＦ）単位またはフッ化ビニル（ＶＦ）単位の少なくとも１種を有することが好ましい。

上記フルオロオレフィン単量体と共重合するビニル単量体の例は、（ｉ）β－メチルーβ－アルキル置換－α－オレフィン、（ｉｉ）ビニル基含有エーテル、及び、（ｉｉｉ）ビニル基含有エステルである。

単量体（ｉ）、（ｉｉ）及び（ｉｉｉ）が、硬化反応性基含有ビニル単量体であってよい。

β－メチルーβ－アルキル置換－α－オレフィン（ｉ）は、例えば、式：

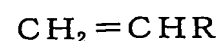


[式中、 R^0 は、炭素数１～８のアルキル基を表す。]

で表される化合物であってよい。

単量体（ｉ）の例としては、イソプチレン、２－メチルー１－ブテン、２－メチルー１－ペンテン、２－メチルー１－ヘキセンなどが挙げられる。

ビニル基含有エーテル（ｉｉ）は、例えば、式：



[式中、 R は、 OR^{11} 又は $\text{CH}_2 \text{OR}^{11}$ (R^{11} は、炭素数１～８のアルキル基を表す。)を表す。]

で表されるアルキルビニルエーテル又はアルキルアリルエーテルであってよい。

ビニル基含有エーテル (i i) がヒドロキシアルキルビニルエーテル又はヒドロキシアルキルアリルエーテルとして水酸基を有するものであれば (この場合、 R^{11} は水酸基を有するアルキル基である。)、後述する硬化剤との反応部位として当該水酸基が機能することとなる。

5 ビニル基含有エーテル (i i) としては特に限定されず、例えば、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシ-2-メチルブチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル等を挙げることができる。

ビニル基含有エステル (i i i) は、例えば、式：



[式中、 R^{21} は、水素原子又は $COOR^{41}$ を表す。 R^{31} は、 $COOR^{41}$ 又は $OCOR^{41}$ を表す。 R^{41} は、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 3～10 のシクロアルキル基、炭素数 1～10 のフルオロアルキル基、又は、炭素数 1～8 のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基を表す。 R^{31} が $OCOR^{41}$ の場合には、 R^{21} は水素原子である。]

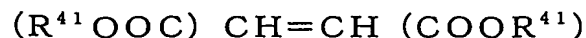
で表される化合物であってよい。

ビニル基含有エステル (i i i) としては、具体的には、式：



[R^{41} は上記と同意義。]

25 で表されるカルボン酸ビニル、式：



[R^{41} は上記と同意義。]

で表されるマレイン酸ジエステル又はフマル酸ジエステルが挙げられる。

上記カルボン酸ビニルとしては特に限定されず、例えば、酢酸ビニル、プロピ

オン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カブロン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、p-トープチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、ヘキサフルオロプロピオン酸ビニル、トリクロロ酢酸ビニル等を挙げることができる。

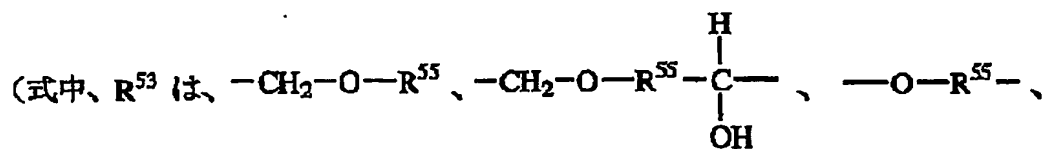
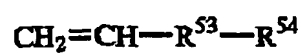
また上記マレイン酸ジエステル又はフマル酸ジエステルとしては特に限定されず、例えば、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジプロピル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジフェニル、マレイン酸ジベンジル、マレイン酸ジトリチル、マレイン酸ジトリフルオロメチル、マレイン酸ジトリフルオロエチル、マレイン酸ジヘキサフルオロプロピル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジプロピル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジフェニル、フマル酸ジベンジル、フマル酸ジトリチル、フマル酸ジトリフルオロメチル、フマル酸ジトリフルオロエチル、フマル酸ジヘキサフルオロプロピル等を挙げることができる。

硬化反応性基を有するビニル単量体の例は、当該硬化反応性基が水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、シリル基などであるビニル単量体である。

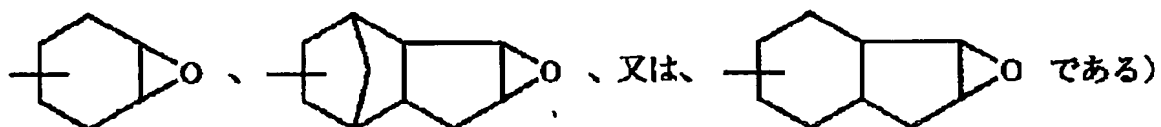
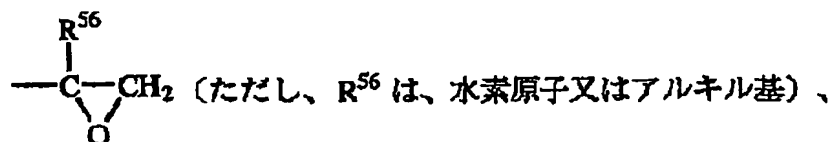
硬化反応性基が水酸基であるビニル単量体としては、ビニル基含有エーテル (i i) として述べたヒドロキシアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエステル等を挙げることができる。

カルボキシ基含有ビニル単量体の具体例としては、例えば、クロトン酸、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、ビニル酢酸等に由来するもの等を挙げることができる。

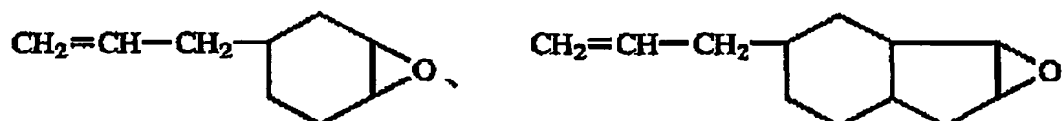
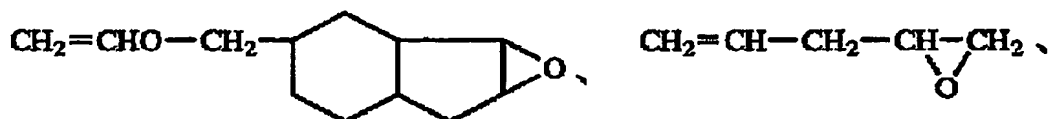
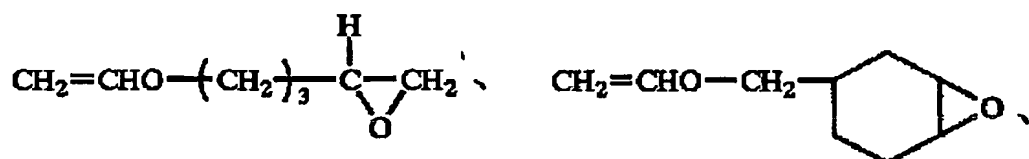
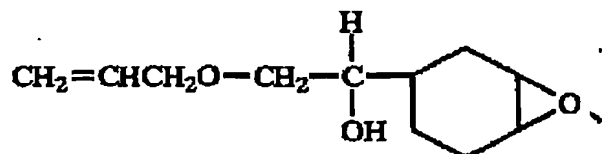
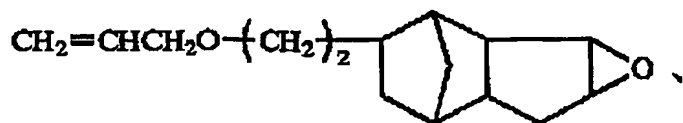
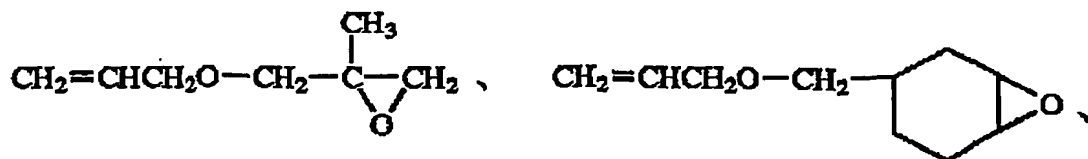
エポキシ基含有ビニル単量体の具体例としては、例えば、特開平2-232250号公報、特開平2-232251号公報に記載されており、例えば、下記一般式で表されるエポキシビニル又はエポキシビニルエーテル等を挙げることができる。



又は、 $-\text{R}^{55}-$ (ただし、 R^{55} は、アルキレン基)、 R^{54} は、



これらの具体例としては、例えば、下記のもの等を挙げることができる。



シリル基含有ビニル単量体の具体例としては、例えば、特開昭61-1417
 13号公報等に記載されており、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルト
 5 リエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラ
 ン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルト
 リス（β-メトキシ）シラン、トリメトキシシリルエチルビニルエーテル、トリ
 エトキシシリルエチルビニルエーテル、トリメトキシシリルブチルビニルエーテ
 ル、トリエトキシシリルブチルビニルエーテル、トリメトキシシリルプロピルビ
 10 ニルエーテル、トリエトキシシリルプロピルビニルエーテル、ビニルトリイソ
 プロペニルオキシシラン、ビニルメチルジイソプロペニルオキシシラン、トリイ
 ソプロペニルオキシシリルエチルビニルエーテル、トリイソプロペニルオキシシリ
 ルプロピルビニルエーテル、トリイソプロペニルオキシシリルブチルビニルエー

テル、ビニルトリス（ジメチルイミノオキシ）シラン、ビニルトリス（メチルエチルイミノオキシ）シラン、ビニルメチルビス（メチルジメチルイミノオキシ）シラン、ビニルジメチル（ジメチルイミノオキシ）シラン、トリス（ジメチルイミノオキシ）シリルエチルビニルエーテル、メチルビス（ジメチルイミノオキシ）シリルエチルビニルエーテル、トリス（ジメチルイミノオキシ）シリルブチルビニルエーテル、γ（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリイソプロペニルオキシシラン、γ（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリス（ジメチルイミノオキシ）シラン、γ（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリス（ジメチルイミノオキシ）シラン、アリルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

フルオロオレフィン単量体と上記ビニル単量体との共重合体を調製するための重合方法としては特に限定されず、従来公知の方法、例えば、乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合等を適宜選択して用いることができる。

重合するにあたって用いる重合器、重合方法、重合開始剤、重合禁止剤、その他の助剤、乳化重合における乳化補助剤、界面活性剤、その他の添加剤等についても、従来公知のものを適宜選択して用いることができる。これらの選択にあたっては、取得される共重合体が適切なものであれば、従来公知のいかなるものも使用することができる。

上記重合により得られた共重合体の溶剤としては特に限定されないが、溶解性の点からは、特に沸点が60～250℃程度のケトン類又はエステル類等が好ましく、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸メチルセロソルブ等を挙げることができる。これらは単独で又は2種以上を併用して用いることができる。また、これらのほか上記有機溶剤としては、例えば、テトラヒドロフラン（THF）、ジメチルホルムアミド（DMF）等を挙げることができ、更に、トルエン、キシレン等の芳香族有機化合物やアルコール類等が添加されていてもよい。これらの有機溶剤は、上記有機溶剤可溶性含フッ素樹脂を良好に溶解して低濃度から

高濃度までの広い濃度範囲の組成物を得ることができる。

含フッ素樹脂の数平均分子量（GPCによる）は、1,000～500,000、特に1,500～100,000であってよい。

硬化性含フッ素樹脂の具体例としては、たとえば特公昭60-21686号、
5 特開平3-121107号、特開平4-279612号、特開平4-28707号、特開平2-232221号などに記載されている硬化性含フッ素樹脂が挙げられる。

また、含フッ素樹脂は2種以上をブレンドして用いてよく、また、他の樹脂とブレンドしてもよく、たとえばスチレン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、ポリ
10 エステル系樹脂、アルキッド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ポリイソシアネート系樹脂、エポキシ系樹脂、塩化ビニル系樹脂（たとえば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体など）、ケトン樹脂、石油樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン類の塩素化物、シリカゲルやケイ酸などの無機系樹脂、
15 フルオロオレフィンを含まないフッ素樹脂（たとえばフルオロアルキル基含有樹脂など）などの1種または2種以上とブレンドできるが、これらのみに限定されるものではない。

硬化剤は、硬化性含フッ素樹脂の硬化反応性基と反応性して含フッ素樹脂を硬化させるものであればよく、たとえばイソシアネート化合物やアミノ樹脂類、酸
20 無水物類、ポリシラン化合物、ポリエポキシ化合物、イソシアネート基含有シラン化合物などが通常用いられる。

前記イソシアネート化合物の具体例としては、たとえば2,4-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、メチルシクロヘキシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、n-ペンタン-1,4-
25 ジイソシアネート、これらの三量体、これらのアダクト体やビュレット体、これらの重合体で2個以上のイソシアネート基を有するもの、さらにブロック化されたイソシアネート類などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

前記アミノ樹脂類の具体例としては、たとえば尿素樹脂、メラミン樹脂、ベン

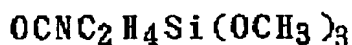
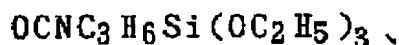
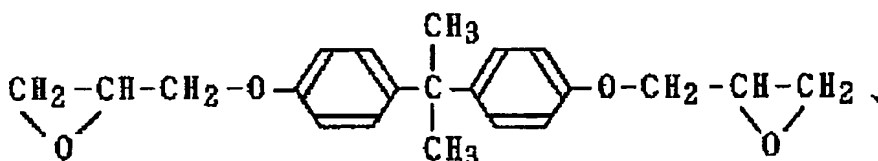
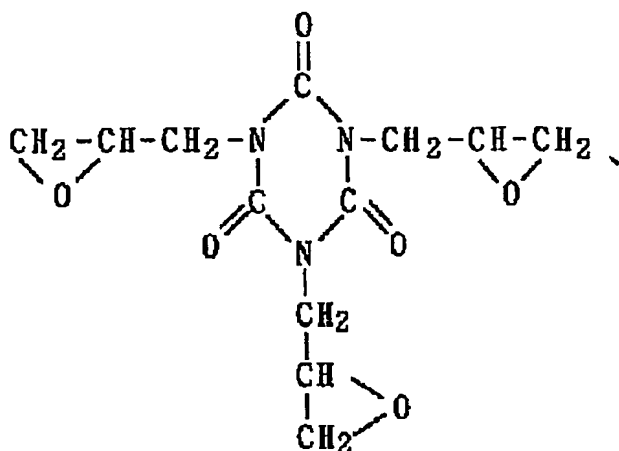
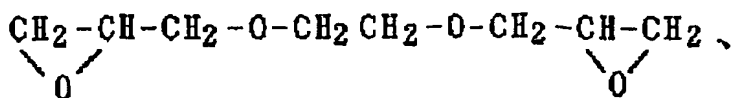
ゾグアナミン樹脂、グリコールウリル樹脂のほか、メラミンをメチロール化したメチロール化メラミン樹脂、メチロール化メラミンをメタノール、エタノール、ブタノールなどのアルコール類でエーテル化したアルキルエーテル化メラミン樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

- 5 酸無水物類の具体例としては、たとえば無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水メリット酸などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

- ポリシラン化合物としては、ケイ素原子に直接結合した加水分解性基および Si OH 基から選ばれる 2 個以上の基を有する化合物またはそれらの縮合物であり、たとえば特開平 2-232250 号公報、特開平 2-232251 号公報などに記載されているものが使用できる。具体例としてはジメチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジプロポキシシラン、ジフェニルジブトキシシラン、ジフェニルエトキシシラン、ジエチルジシラノール、ジヘキシルジシラノールメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、ヘキシルトリアセトキシシラン、メチルトリシラノール、フェニルトリシラノール、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラアセトキシシラン、ジイソプロポキシジバレロキシシラン、テトラシラノールなどが挙げられる。
- 10
- 15

- 20 ポリエポキシ化合物やイソシアネート基含有シラン化合物としては、たとえば特開平 2-232250 号公報、特開平 2-232251 号公報などに記載されているものが使用できる。好適な例としては、たとえば

11



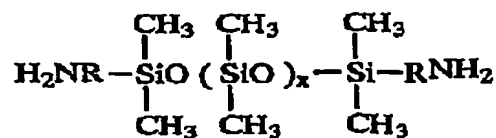
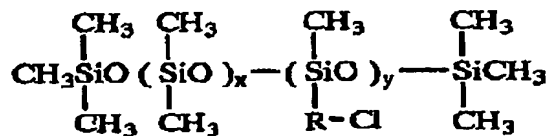
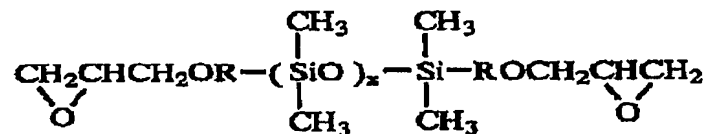
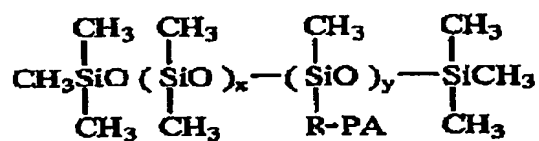
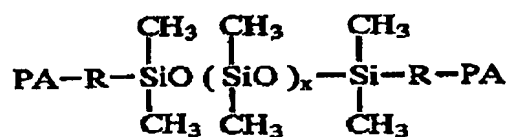
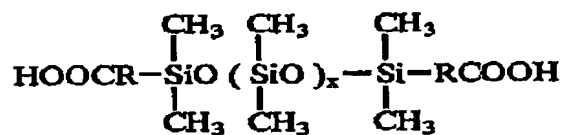
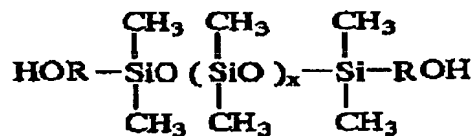
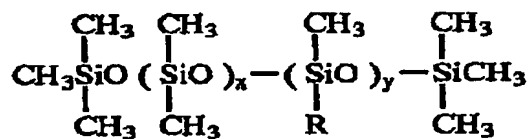
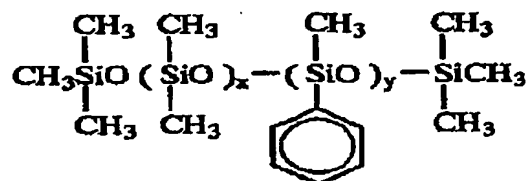
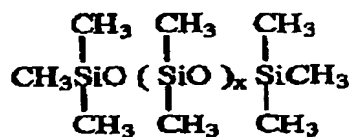
などが挙げられる。

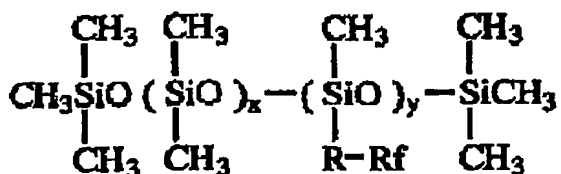
硬化剤の配合量は、前記硬化性含フッ素樹脂中の硬化反応性基 1 当量に対して 0.1～5 当量、好ましくは 0.5～1.5 当量である。

- 5 本発明に用いるシリコンオイルは、ストレートシリコンオイル・変性シリコンオイルのいずれでもよく、たとえばジメチルシリコン、メチルフェニルシリコン、メチルヒドロジェンシリコン、環状ポリジメチルシロキサン、アルキル変性シリコン、アルコール変性シリコン、アミノ変性シリコン、フルオロアルキル変性シリコン、クロロアルキル変性シリコン、その他の有機変性シリコンなどが挙げられる。
- 10

具体例としては、下記の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものでは

ない。





〔式中、Rは、炭素数1以上のアルキレン基を表す。PAは、ポリアルキレンオキサイドを表す。Rfは、アルキル基の炭素数が4～20のパーフルオロアルキル基を表す。xは、0または1以上の整数、yは、1以上の整数を表す。〕

さらに具体的には、PRX413（東レ・ダウコーニング・シリコン社製）、SF8417（同）、SF8418（同）、BY16-855B（同）、SF8427（同）、SF8428（同）、FS1265（同）、X-22-161C（信越化学工業社製）、KF-857（同）、KP-358（同）、KP-359（同）、X-22-819（同）、FL100（同）などが挙げられる。

シリコンオイルの配合量は、含フッ素樹脂100重量部に対して、1～50重量部、例えば2～30重量部であってよい。

塗装皮革の用途に応じて艶消しの外観が必要とされる場合は、含フッ素樹脂塗料組成物に艶消し剤をも含有させることができる。

艶消し剤は、無機系・有機系を問わず、また2種以上を併用してもよい。

艶消し剤の具体例としては、微粉末シリカを成分とするシリカ系艶消し剤、ポリエチレンやアクリルビーズなどの有機系艶消し剤が挙げられるが、これに限定されるものではない。

艶消し剤は、分散性向上などを目的に改質されていてもよい。

艶消し剤の配合量は、含フッ素樹脂100重量部に対して、50重量部以下、より好ましくは40重量部以下である。

本発明の含フッ素樹脂塗料組成物には、さらに各種の添加剤を配合することができる。添加剤としては、通常の硬化促進剤、顔料、顔料分散剤、染料、レベリング剤、消泡剤、ゲル化防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、可塑剤、増粘剤、防腐剤、防菌剤、防カビ剤、難燃剤などが挙げられる。

硬化促進剤としては、たとえば有機スズ化合物、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミンとの反応物、飽和または不飽和の多価カルボン酸またはそ

の酸無水物、有機チタネート化合物、アミン系化合物、オクチル酸鉛などが挙げられる。硬化促進剤は1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

硬化促進剤の配合割合は含フッ素樹脂100重量部に対して 1.0×10^{-6} ~ 1.0×10^{-2} 重量部程度が好ましく、 5.0×10^{-5} ~ 1.0×10^{-3} 重量部程度がさらに好ましい。

本発明において塗料組成物は、有機溶剤型塗料、水分散型塗料、非水分散型ディスパーションなどの態様に調製できる。

有機溶剤型塗料とする場合の溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸セロソルブ、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；プロピレングリコールメチルエーテルなどのアルコール類；ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素類；これらの混合溶媒などがあげられる。有機溶剤型塗料において、固体成分の濃度は1~95重量%、好ましくは5~70重量%である。

本発明の含フッ素樹脂塗装皮革は、含フッ素樹脂塗料組成物を皮革に直接または下塗り層を介して塗装して乾燥および硬化させることによって得られる。

下塗り層としては従来皮革用の下塗り層として用いられているものが使用でき、たとえばアクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリロニトリル系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂またはこれらの2種以上の混合物からなる塗料を塗装することによって形成する。下塗り層を形成することにより平滑性、外観の均一性が向上する。下塗り層の塗膜量は、 1 g/m^2 以上、例えば1~100 g/m^2 であってよい。

含フッ素樹脂塗膜の塗膜量（固形分）は、 2 g/m^2 以上、例えば2~100 g/m^2 であってよい。含フッ素樹脂塗膜は、塗装皮革の最外層を形成する。

塗装方法は、特に制限されず、たとえばスプレー塗装、刷毛塗り、カーテン塗装、ロール塗装などが採用できる。

塗膜は、通常、0～200℃で数秒間ないし10日間程度で乾燥および硬化させることができる。塗膜の乾燥および硬化方法は、硬化剤や硬化促進剤の種類、塗装量、皮革の種類などによって異なるが、たとえば（1）室温で少なくとも1日間放置する方法、（2）50℃熱風乾燥機内に少なくとも30秒間放置する方法、（3）赤外線加熱機により少なくとも10秒間加熱する方法などが例示できる。

被塗装物である皮革は、天然皮革・皮革調基材のいずれでもよく、種々の皮革が使用できる。皮革の例としては、天然皮革あるいは人工皮革、合成皮革、ビニルレザーなどの皮革調基材を挙げることができる。

天然皮革の由来動物としては、牛、羊、山羊、豚、馬、カンガルー、鹿などが挙げられる。または、天然皮革の表面に樹脂フィルムがラミネートされていてよい。

皮革調基材としては、人工皮革、合成皮革、ビニルレザーなどが挙げられ、これらの表面層樹脂としては、ポリウレタン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ナイロンなどが挙げられる。

本発明における含フッ素塗膜は透明性に優れたものであり皮革に直接塗装した場合または透明な下塗り層を介して塗装した場合、皮革の表面模様を活かすことができる。また、下塗り層に顔料を配合して下塗り層を着色した場合、あるいは含フッ素樹脂塗料に顔料を配合して着色した場合、顔料の色合いを彩やかに映し出すことができる。このように本発明の含フッ素樹脂塗装皮革は、耐汚染性や耐摩耗性に優れるだけでなく意匠性にも優れている。

本発明の含フッ素樹脂塗装皮革は各種の皮革製品に加工できる。

たとえば建造物の内装品；自動車のシート、ヘッドレスト、アームレスト、ステアリング、ドア内張り、天井内張り、航空機のシート、機内内張り、鉄道車両のシート、船舶のシートなどの車輛の内装品；ソファ、リビングチェア、ダイニングチェア、テーブルなどの皮革家具；ブーツ、パンプス、紳士ビジネスシューズ、スポーツシューズ、安全靴などの革靴；ランドセル、ハンドバッグ、ショルダーバッグ、ポーチ、ボストンバッグ、リュックサックなどの皮革鞄類；スカート、コート、パンツ、ジャケット、ライダースーツ、スキーウェア、手袋、

帽子などの皮革衣料；財布、ベルト、時計バンド、手帳、馬具、ブックカバーなどの皮革小物類；および手芸用原反などに加工できる。なお、皮革製品の作製は、本発明の塗装皮革を裁断縫製してもよいし、皮革製品の形にしたのち塗装してもよい。

5

発明の好ましい形態

つぎに本発明の含フッ素樹脂塗装皮革を実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限られるものではない。なお、「部」および「%」はそれぞれ「重量部」および「重量%」である。

10

実施例 1

15

硬化性含フッ素樹脂として、テトラフルオロエチレン／イソブチレン／ヒドロキシブチルビニルエーテル／ピバリン酸ビニル（50／25／10／15重量%）の共重合体（樹脂水酸基価 60mg KOH/g）100部、硬化剤としてヘキサメチレンジイソシアネート三量体（固形分NCO価 20%）22部、艶消し剤として微粉末シリカ（平均粒径4 μ m）15部、シリコンオイルとして（アミノ変性シリコンオイル）10部を、900部の酢酸ブチル中に分散させ、硬化性含フッ素樹脂塗料組成物を調製した。

20

この組成物200gを、市販の皮革下塗り用ウレタン系樹脂塗料を塗装した牛革1m²にスプレーガンにより塗装し、50℃で2分間加熱して含フッ素樹脂塗膜を最外層に有する含フッ素樹脂塗装皮革を作製した。

実施例1で作製した含フッ素樹脂塗装皮革について、つぎの方法により評価した。評価結果を表1に示す。

（1）艶消し度

25

JIS K5400に準じて光沢計により、塗装皮革表面の60度鏡面光沢度を測定する。光沢度の低い方が艶消し度の高いことを意味する。

（2）風合い

塗装皮革の風合いの柔軟性について、つぎの評価基準に従い触感により判定する。

A：非常に柔軟

- B : 柔軟
- C : 中程度
- D : かたい
- E : 非常にかたい

5 (3) 耐汚染性

塗装皮革表面に後述する汚れ物質を付着させ、30分間放置する。

ついで市販の台所用中性洗剤の30重量%希釈水溶液を綿布につけ、塗装皮革に付着した汚れを軽く拭き取り、皮革表面に残った汚れの状態をつぎの評価基準に従い目視により判定する。

- 10 A : 汚れが非常に取れやすい。
B : 汚れが取れる。
C : 汚れが少し残る。
D : 汚れが半分程度残る。
E : 汚れがほとんど残る。

15 汚れ物質

口紅 : 日本コルマー社製「カリフォルニアカラーズNo. 4」

ボールペン : 三菱鉛筆社製 油性ボールペン黒

(4) 耐摩耗性

塗装皮革をテーパー型摩耗試験機により摩耗輪CS-10で回転摩擦し、10

20 00回転ごとに表面の状態を目視観察する。

塗膜に摩耗が認められるまでの回転数を測定する。

回転数の多い方が耐摩耗性の高いことを意味する。

実施例 2

実施例 1 において、艶消し剤の配合を30部に変えたほかは同様にして、含フ

25 ッ素樹脂塗装皮革を作製した。

評価結果を表 1 に示す。

比較例 1 および 2

実施例 1 および 2 において、シリコーンオイルを配合しないほかは同様にして、比較用の含フッ素樹脂塗装皮革を作製した。

評価結果を表 1 に示す。

比較例 3

実施例 1 において、シリコンオイルの代わりに市販の皮革用塗料添加剤（炭化水素系オイル）を用いたほかは同様にして、比較用の含フッ素樹脂塗装皮革を作製した。

評価結果を表 1 に示す。

表 1

| | 実施例 | | 比較例 | | |
|------------------------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 |
| 艶消し度 (光沢度) | 4 | 2 | 4 | 2 | 4 |
| 風合い (A～E) | A | A | C | E | B |
| 耐汚染性 (A～E) 口紅 | A | B | B | E | E |
| 耐汚染性 (A～E) ボールペン | A | B | B | E | E |
| 耐摩耗性 (回転数) | 5000 | 5000 | 3000 | 1000 | 3000 |

請 求 の 範 囲

1. 含フッ素樹脂およびシリコンオイルからなる皮革用塗料組成物。
2. 硬化性含フッ素樹脂、硬化剤およびシリコンオイルからなる皮革用塗料組成物。
- 5 3. 艶消し剤をも含有する請求項1または2に記載の組成物。
4. 含フッ素樹脂の量が100重量部、シリコンオイルの量が含フッ素樹脂100重量部に対して1～50重量部である請求項1に記載の組成物。
5. 硬化性含フッ素樹脂の量が100重量部、硬化剤の量が硬化性含フッ素樹脂中の硬化反応性基1当量に対して0.1～5当量、シリコンオイルの量が硬化性含フッ素樹脂100重量部に対して1～50重量部である請求項2に記載の組成物。
- 10 6. 請求項1、2または3に記載の皮革用塗料組成物を皮革に塗装することからなる塗装皮革の製造方法。
- 15 7. 請求項6に記載の方法で製造された塗装皮革。
8. 皮革が天然皮革あるいは人工皮革、合成皮革、ビニルレザーである請求項7に記載の塗装皮革。
9. 建造物の内装品、車輛の内装品、家具、靴、鞆類、衣料および皮革小物類に用いる請求項7または8に記載の塗装皮革。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

JP03/16232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C14C11/00, D06N3/00, C09D127/12, C09D183/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C14C11/00, D06N3/00-3/18, C09D127/12, C09D183/00-183/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 8-60100 A (Nippon Unicar Co., Ltd.), 05 March, 1996 (05.03.96), Full text (Family: none) | 1-9 |
| A | JP 11-61040 A (Toshiba Silicone Co., Ltd.), 05 March, 1999 (05.03.99), Full text (Family: none) | 1-9 |
| A | JP 11-302542 A (Bridgestone Corp.), 02 November, 1999 (02.11.99), Full text (Family: none) | 1-9 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex:

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 March, 2004 (25.03.04)Date of mailing of the international search report
13 April, 2004 (13.04.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16232

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 11-302543 A (Bridgestone Corp.), 02 November, 1999 (02.11.99), Full text (Family: none) | 1-9 |
| A | JP 2002-69246 A (Daikin Industries, Ltd.), 08 March, 2002 (08.03.02), Full text (Family: none) | 1-9 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C14C11/00, D06N3/00, C09D127/12, C09D183/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C14C11/00, D06N3/00-3/18, C09D127/12, C09D183/00-183/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | JP 8-60100 A (日本ユニカー株式会社) 1996. 03. 05, 全文 (ファミリーなし) | 1-9 |
| A | JP 11-61040 A (東芝シリコン株式会社) 1999. 03. 05, 全文 (ファミリーなし) | 1-9 |
| A | JP 11-302542 A (株式会社ブリヂストン) 1999. 11. 02, 全文 (ファミリーなし) | 1-9 |
| A | JP 11-302543 A (株式会社ブリヂストン) 1999. 11. 02, 全文 (ファミリーなし) | 1-9 |
| A | JP 2002-69246 A (ダイキン工業株式会社) 2002. 03. 08, 全文 (ファミリーなし) | 1-9 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 03. 2004

国際調査報告の発送日

13. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 佐野 健治

4S 7722

電話番号 03-3581-1101 内線 3430